

University of Groningen

Paramagnetische dispersie en absorptie van radiogolven in ammoniumijzeraluin

Brons, Folkert

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1938

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Brons, F. (1938). *Paramagnetische dispersie en absorptie van radiogolven in ammoniumijzeraluin*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

INLEIDING.

De paramagnetische aluinen* genieten de laatste tijd de bijzondere belangstelling van verschillende onderzoekers, speciaal in verband met het gebruik, dat er van gemaakt kan worden voor het verkrijgen van extreem lage temperaturen.

Het zijn zeer regelmatige kristallen van kubische symmetrie, waarin het driewaardige ion (dus bijv. het Fe^{+++} , Cr^{+++} , Ti^{+++} -ion) de paramagnetische eigenschappen levert. In de grondtoestand is van al deze ionen het resulterende electronenbaanmoment uiterst klein, zoodat het resulterende spinmoment die magnetische eigenschappen nagenoeg geheel bepaalt.

Wat deze aluinen van veel andere paramagnetische stoffen onderscheidt, is het feit, dat de magnetische (spin)momenten bij afwezigheid van een uitwendig veld in hooge benadering als vrij zijn te beschouwen. De invloed, die het inhomogene deel van het elektrische veld, geleverd door het ionenrooster, op hen uitoefent (het z.g. inwendige Starkeffect) is nl. zeer gering: ten eerste heeft dat veld een groote symmetrie, ten tweede is de invloed van zoo'n veld op een spinmoment slechts te danken aan het zeer kleine resulterende baanmoment, dat aan de spin gekoppeld is. Ook de krachten, die tusschen de spinmomenten onderling werken, zijn klein door de groote afstand die deze spins in aluinen van elkaar hebben. We kunnen dit dus zoo uitdrukken: de grondtoestand van de beschouwde ionen is een S-toestand (dit is het symbool voor een toestand, waarbij het resulterende baanmoment nul is), waarvan de deelniveaus, die betrekking hebben op de verschillende spinoriënteringen bij afwezigheid van een uitwendig veld zoo goed als samenvallen.

Dit blijkt uit het verloop van de susceptibiliteit. Voor niet te lage temperaturen volgen de meeste paramagnetische zouten de wet van

Curie: $\chi = \frac{C}{T}$. Bij lage temperaturen treden echter afwijkingen op

in verband met splitsingen in de magnetische niveaus die veroorzaakt worden door elektrische en andere inwendige velden, zoodat

χ in een volgende benadering voorgesteld wordt door $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$.

Voor de aluinen is proefondervindelijk gebleken, dat Θ een zeer geringe waarde heeft, wat dus in overeenstemming is met de bovengenoemde geringe splitsing door inwendige velden.

*) Dit zijn bijv.

$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Van bijzonder belang is dit voor het verkrijgen van extreem lage temperaturen met de methode van de *adiabatische demagnetisatie*. Het principe van deze methode, welke aangegeven werd door DEBIJE⁵⁾ en GIAUQUE¹⁰⁾ *) en het eerst in 1933 uitgevoerd door DE HAAS, WIERSMA en KRAMERS¹⁸⁾ en door GIAUQUE en MAC DOUGALL¹¹⁾ is het volgende: de af te koelen paramagnetische stof wordt isothermisch (bijv. in een heliumbad) door een sterk magneetveld H gemagnetiseerd. De BOLTZMANN-verdeeling van de magnetische momenten over de verschillende orientatie's, welke bij zeer groote velden slechts afhangt van $\mu H/kT$ (μ is het magnetisch moment van een ion), zal onder warmteafgifte aan de omgeving veranderen en dus zoodanig, dat de entropie afneemt. Daarna isoleert men de stof van de omgeving en schakelt het veld langzaam uit. De entropie zal dezelfde blijven, en zolang de orienteringen nog op dezelfde wijze van $\mu H/kT$ afhangen, zal T evenredig met H dalen. Bestaat er echter in veld nul nog een splitsing ΔE_e tusschen de niveaus, dan zal de eindtemperatuur zich tot de begintemperatuur ongeveer verhouden als de eindsplitsing ΔE_e tusschen de niveaus tot de beginwaarde $\Delta E_b = 2\mu H$ hiervan. We zien dus, dat bij de paramagnetische aluinen, waarbij de splitsing ΔE_e zonder uitwendig magneetveld zeer klein is, een zeer lage temperatuur bereikt moet kunnen worden. DE HAAS en WIERSMA¹⁹⁾ bijv. hebben in 1935 met kaliumchroomaluin, dat verdund was met het niet-magnetische kaliumaluminiumaluin een temperatuur verkregen, die op $0,0043^\circ$ werd geschat.

Men zou nu geneigd kunnen zijn, naar stoffen met een steeds geringer inwendig veld te zoeken, om nog lagere temperaturen te bereiken. HEITLER en TELLER²²⁾ hebben er echter op gewezen, dat er dan moeilijkheden op kunnen treden. De splitsing van het grondniveau van het magnetische ion wordt nl. veroorzaakt door het constante deel van het veld van de omgeving. Dit veld bevat echter ook een varieerend gedeelte, dat, wat het elektrische veld betreft, veroorzaakt wordt door de elastische warmtetrillingen van het rooster, wat het magnetische veld betreft, door de voortdurend wisselende orienteringen van de omringende spins. Het is dit varieerende gedeelte, dat een spin in staat stelt, in een uitwendig veld van orientatie te veranderen. Het zou dus kunnen voorkomen, dat in bepaalde omstandigheden dit gedeelte van het veld niet meer in staat bleek te

*) De verwijzingen tusschen de tekst hebben betrekking op de literatuurlijst op blz. 83.

zijn, de energieën, die de spin bij zijn orientatieveranderingen in een veranderend uitwendig veld op moet nemen of af moet geven, voldoende snel uit te wisselen, zoodat bijv. bij het falen van de wisselwerking tusschen ionenrooster en spinsysteem in de stof geen temperatuurevenwicht, doch een verschillende spin- en roostertemperatuur zou heerschen, en, waar ook de magnetische wisselwerking van de spins onderling verviel, zelfs van geen spintemperatuur sprake zou kunnen zijn.

WALLER³¹⁾ had reeds in 1932, onder aanname van verschillende vereenvoudigingen, die wisselwerkingen berekend. Hij vond, dat de koppeling tusschen de spins onderling zoo groot was, dat bij afwezigheid van een uitwendig veld, in ongeveer 10^{-10} sec temperatuurevenwicht binnen het spinsysteem kon worden bereikt. Om echter de koelingmethode te laten functionneeren, moet ook de wisselwerking tusschen kristalrooster en spinsysteem zoo groot zijn, dat in de tijdsduur van het experiment beide dezelfde temperatuur krijgen. HEITLER en TELLER²²⁾ hebben daarom in 1936 dit mechanisme voor het betreffende temperatuurgebied nader beschouwd.

Experimenteel kan men deze wisselwerkingen onderzoeken, door na te gaan, tot welke frequentie de magnetisatie in bovengenoemde stoffen een aangelegd periodiek wisselend magneetveld zonder vertraging kan volgen. Zoodra nl. de frequentie van dat veld van dezelfde orde van grootte wordt als die, waarmee energiebedragen tusschen een spin en zijn omgeving kunnen worden uitgewisseld, moeten relaxatieverschijnselen optreden.

GORTER¹³⁾ 14) heeft in 1935 en 1936 een reeks, dergelijke verschijnselen betreffende, experimenten met een aantal paramagnetische aluinen uitgevoerd. Het achterblijven van de magnetisatie ten opzichte van het aangelegde veld uit zich o.a. doordat de stof energie uit het aangelegde periodieke veld absorbeert, welke in de vorm van warmte vrijkomt. Deze absorptie werd door GORTER bij verschillende frequentie's in de buurt van $2 \cdot 10^7/\text{sec}$ en temperaturen van $14-77^\circ\text{K}$ gemeten. Door extrapolatie van deze resultaten naar hogere frequentie's kon hij een schatting van de orde van grootte van die wisselwerking maken. Hij vond dat de magnetisatie ongeveer 10^{-10} sec. achterblijft bij het aangelegde veld, in overeenstemming met de door WALLER berekende wisselwerking in het spinsysteem. De koppeling kristalrooster-spinsysteem, die, zooals uit onze onderzoekingen in overeenstemming met de theoretische schattingen gebleken is, veel zwakker is, speelde in deze experimenten geen rol. In dit geval is nl. slechts een zeer geringe grootte

van die koppeling voldoende, om het temperatuurevenwicht tussen het rooster en het spinsysteem te handhaven, m.a.w. om de temperaturen T_r en T_s van beide dezelfde te houden. Immers: de stijging van T_s bij het optreden van absorptie gaat slechts langzaam ten opzichte van de wisselingen van het periodieke veld, dus ook een langzame energieoverdracht naar het rooster is voldoende, om T_r en T_s gelijk te houden. Bovendien zijn de afwijkingen, met dezelfde frequentie als die van het periodieke veld, van T_s ten opzichte van T_r , die volgens CASIMIR en DUPRÉ⁴⁾ optreden, bij ontbreken van een constant uitwendig veld te verwaarlozen *).

Om de grootte van de koppeling tussen het kristalrooster en het spinsysteem op analoge wijze als door GORTER voor de spin-spin wisselwerking is uitgevoerd, experimenteel te bepalen, is het noodig deze laatste uit te schakelen. Dat is in het in deze dissertatie te bespreken onderzoek voor ijzeraluin uitgevoerd, echter bij een hoger temperatuurgebied dan het door HEITLER en TELLER behandelde, nl. van 64 tot 90° K. Door het aanleggen van een constant magneetveld, evenwijdig aan het periodieke veld, bleken reeds bij betrekkelijk lage frequentie's (vanaf 10⁵/sec) relaxatieverschijnselen op te treden. GORTER¹⁴⁾ en KRONIG en BOUWKAMP²⁶⁾ hebben aangetoond, dat men verwachten kan door het aanleggen van een groot constant magneetveld de spin-spin wisselwerking zoover uit te schakelen, dat voor het uitwisselen van energie bij de orientatieveranderingen van een spin slechts de rooster-spin koppeling in aanmerking komt. De hier te beschrijven experimenten zullen dus inderdaad aanwijzingen geven omtrent het verloop en de grootte van die wisselwerking tussen rooster en spinsysteem.

De relaxatieverschijnselen, die hierbij optreden, zijn in enkele opzichten analoog met soortgelijke, door DEBIJE⁶⁾ 7) en anderen²⁸⁾ 33) onderzochte, verschijnselen, waarbij de dielectrische polarisatie van een stof achterblijft bij een aangelegd periodiek electrisch veld, zoodat bij de interpretatie gebruik gemaakt kon worden van het theoretische werk, door DEBIJE⁶⁾ 7) hierover verricht.

GORTER en KRONIG¹⁵⁾ 25) behandelten de theorie van de relaxatieverschijnselen vanuit een algemeen gezichtspunt en toonden aan, dat een overeenkomstig gedrag tussen de paramagnetische en de door DEBIJE onderzochte dielectrische relaxatie te verwachten was.

Wat de experimenteele methodes betreft: bij dit onderzoek werden twee geheel verschillende methodes toegepast. In het

*) Deze afwijkingen zijn nl. evenredig met $\chi H dH$, waarin H de veldsterkte in de richting van het periodieke veld en χ de susceptibiliteit is.

eerste deel van het onderzoek, dat in Hoofdstuk III besproken zal worden, werd de afname van de susceptibiliteit door het aanleggen van verschillende constante velden en bij verschillende temperaturen als functie van de frequentie onderzocht, dat is dus de *dispersie* van de susceptibiliteit.

Bij de tweede methode, welke in Hoofdstuk IV en V besproken wordt, is de *absorptie* gemeten.

Het bleek, dat tussen de dispersie en de absorptie een in Hoofdstuk I te bespreken verband bestond. Omdat deze experimenten bij veel hogere temperaturen uitgevoerd zijn dan door HEITLER en TELLER²²⁾ in hun berekening werden beschouwd, was bij voorbaat al geen overeenstemming van onze uitkomsten met hun waarden te verwachten.

FIERZ⁹⁾ heeft voor ons temperatuurgebied de theorie van WALLER uitgewerkt en vond daarbij een wisselwerking tussen rooster en spinsysteem, waarvan de grootte en het temperatuurverloop eenigszins met onze resultaten overeenstemde.

Inmiddels hebben in 1938 DE HAAS en DUPRÉ²⁰⁾ soortgelijke experimenten (eveneens met ijzeraluin) bij veel lagere temperaturen, nl. die, waarop de berekeningen HEITLER en TELLER betrekking hebben, uitgevoerd. De relaxatieverschijnselen bleken hier reeds bij kleine frequentie's en ook bij geringere waarden van het constante magneetveld op te treden. CASIMIR en DUPRÉ⁴⁾ hebben onlangs naar aanleiding van deze experimenten en van de onze, theoretische beschouwingen ontwikkeld, welke eenigszins van die van GORTER en KRONIG¹⁵⁾ afwijken. Zij beschouwen constante magneetvelden (evenwijdig aan het periodieke veld) van die grootte, dat de wisselwerking tussen de spins hierdoor nog niet noemenswaardig is verminderd, zoodat in het spinsysteem overal dezelfde temperatuur T_s heerscht. Door deze velden kunnen echter de energiebedragen, die in de frequentie van het periodieke veld tussen het spinsysteem en het rooster uitgewisseld moeten worden, zoo groot worden, dat de spin-rooster koppeling deze overdracht niet snel genoeg tot stand kan brengen, waardoor periodieke afwijkingen tussen T_s en T_r kunnen ontstaan. Deze veroorzaken een vermindering en een achterblijven van de magnetisatie. Het verloop van de susceptibiliteit en de absorptie heeft volgens hun beschouwingen veel overeenkomst met die volgens GORTER en KRONIG¹⁵⁾ 25) en BOUWKAMP²⁶⁾. We kunnen de beschouwing van CASIMIR en DUPRÉ overigens ook als een speciaal geval van de algemeene van GORTER en KRONIG¹⁵⁾ beschouwen.